Zur

Kenntnis der Orthodiamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Adelbert Stoye

aus Plömnitz (Herzogtum Anhalt).

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894

Zur

Kenntnis der Orthodiamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Adelbert Stoye

aus Plömnitz (Herzogtum Anhalt).

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1894.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

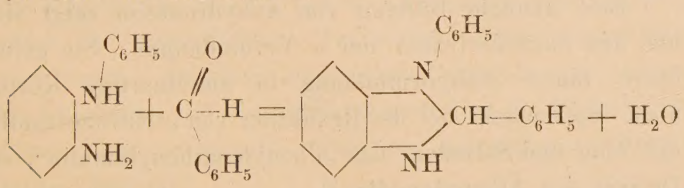
https://archive.org/details/IA41535724_0213

Einleitung.

Die in dieser Abhandlung verzeichneten Untersuchungen gehören einem neueren Gebiete an, welchem erst in den letzten Jahren durch erspriessliche Forschungen die jetzige grosse Ausdehnung zu teil geworden ist.

Sie beziehen sich auf Abkömmlinge des Imidazols, speziell des Naphtimidazols.

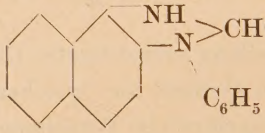
Aldehyde wirken bekanntlich nach den Versuchen von Ladenburg und Hinsberg auf o-Diamine unter Bildung von substituirten Anhydrobasen. Otto Fischer und Ludwig Sider setzten diese Versuche auf am Stickstoff monosubstituierte Diamine fort. Es zeigte sich, dass bei Einwirkung dieses Diamins auf Aldehyde unter Wasseraustritt ein Molekül des Diamins mit einem Molekül des Aldehyds in Reaktion tritt, wobei Basen gebildet werden, die als Dihydroderivate der Imidazole (Anhydrobasen) betrachtet werden können.

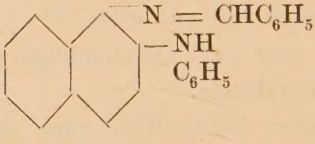


Es sind dies gut krystallisierbare Körper, die jedoch durch Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Komponenten — Aldehyd und Base — gespalten werden, zeigen also den Charakter von Benzylidenverbindungen. Durch gelinde Oxydationsmittel, sogar schon durch den Sauerstoff der Luft, gehen diese Hydroderivate unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in Imidazole über, welche gegen

Säuren beständig sind und meist farblose, gut krystallisirbare Körper bilden.

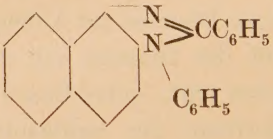
So erhielt Schuckmann [1]) bei der Kondensation von Phenyl-o-naphtylendiamin mit Benzaldehyd als erstes Produkt folenden Körper, welcher entweder

I. 

oder II. 

konstituiert sein kann.

Letzterer ging nach längerem Kochen unter öfterem Zusatz von etwas Alkohol in die durch Säuren nicht mehr spaltbare Verbindung



über.

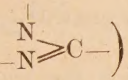
Eine ähnliche Bildung von Anhydrobasen zeigt sich bei den Säurederivaten der o-Verbindungen. Sie gehen durch innere Anhydridbildung in amidinartige Körper über. So entsteht bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure das „Phenylenäthenylamidin", ein Derivat des Äthenylamidins [2])

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NHCOCH_3\\NO_2\end{matrix} + 6H - 2H_2O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NHCOCH_3\\NH_2\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!>\!C-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-C\!<\!\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$$

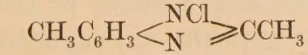
1) Ber. XXV. 2800.
2) Ann 209, 339.

Diese Körper enthalten den für die Amidine charakteristischen Atomkomplex

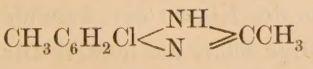


Einen eigentümlichen Charakter zeigt die Imidgruppe in diesen Anhydroverbindungen. Während sie gewöhnlich alkalischer Natur zu sein pflegt, wie bei den Hydroindolen, Hydropyrrolen etc., so erteilt sie, obwohl in Mitten eines stark basischen Moleküls, demselben die Funktionen einer schwachen Säure, denn das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom ist durch Metalle, wie Natrium, Silber, ersetzbar. (Bamberger Ber. XXV. 271.) Der saure Charakter wird noch vermehrt, wenn Nitrogruppen in den Phenyl- oder Naphtalinrest eintreten, dann werden sie sogar von Ammoniak und Alkalikarbonaten gelöst.

Ersatz des Imidwasserstoffs dieser Imidazole durch die Nitrosogruppe gelingt nicht, und auch Einführung der Acetylgruppe oder Alkyl gelingt nur unter Vermittlung der Silberverbindung und selbst da nur in beschränkter Weise. Dagegen wird leicht der Imidwasserstoff durch Halogen ersetzt. Einwirkung von Chlorkalklösung z. B. gibt Chlorimide, welche, mit starker Salzsäure übergossen, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor entwickeln. Auch zeigen dieselben eigenartige Umlagerungen, indem das Chloratom mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns seinen Platz vertauscht. Das von Bamberger dargestellte Chlorimid



ging über in



Durch weiteres Behandeln des im Kern gechlorten Imidazols mit Chlorkalklösung bildete sich wieder ein

Chlorimid, und man gelangte auf diese Weise schliesslich zu einem dreifach gechlorten Benzimidazol

$$CH_3C_6Cl_3<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\geqslant CCH_3$$

Hierher gehören auch die von Ladenburg[1]) zuerst aus den salzsauren Diaminen und Aldehyden dargestellten Aldehydinbasen. Dieselben entstehen aus einem Molekül salzsaurer Base und zwei Molekülen Aldehyd unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Das Benzaldehydin z. B. besitzt folgende Konstitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}N-CH_2\cdot C_6H_5\\ \geqslant C\cdot C_6H_5\\ N\end{matrix}$$

Kocht man aromatisches Diamin ein bis zwei Tage mit überschüssigem Eisessig, so erfahren m- und p-Diamine Acetylierung, und zwar kann die Acetylgruppe in eine oder in beide Amidgruppen zugleich eintreten.

Orthodiamine dagegen liefern unter gleichen Umständen Anhydrobasen

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NHCOCH_3\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\geqslant CHCH_3 + H_2O$$

Äthenylphenylenamidin.

Es enthalten diese fünfgliedrigen Anhydrobasen also einen an den Benzolkern sich anlagernden Glyoxalinring.

Analog wie Acetyl kann auch Formyl oder Benzoyl die Bildung solcher Anhydrobasen veranlassen. Mithin hat man durch diese Reaktion ein Mittel an der Hand, um Orthostellung zweier Amidgruppen nachzuweisen.

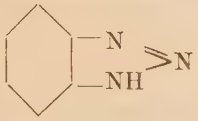
Einer eigentümlichen Reaktion ist noch zu gedenken, durch welche man ebenfalls zu fünfgliedrigen Ringen gelangt, indem man von aromatischen Orthodiaminen ausgeht. Es ist dies die Klasse der Azimide.

Wirkt salpetrige Säure auf letztere Diamine, so werden

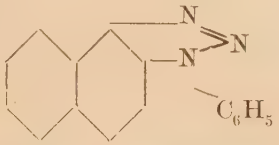
---

1) Ber. XI. 590; XIX. 2025.

nicht beide Amidgruppen diazotiert, sondern die zuerst entstehende Diazogruppe tritt mit der noch unveränderten Amidgruppe in Wechselwirkung, so gibt o-Phenylendiamin



Zinke und Lawson[1]) versuchten in analoger Weise zu einer tertiären Verbindung zu gelangen,



erhielten jedoch Körper, deren Natur nicht näher festgestellt werden konnte.

Von Herrn Prof. Dr. O. Fischer wurde ich nun aufgefordert, ausgehend vom β-Phenylnaphtylendiamin und α-Äthyl-β-Phenylnaphtylendiamin, den schon von Kübel, Schuckmann und Franck dargestellten Abkömmlingen der Naphtimidazole, weitere Derivate anzureihen.

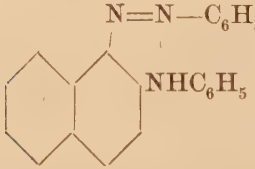
1) Ber. XX. 1170.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von p-Phenyl-α-β-naphtylendiamin diente Phenyl-β-naphtylamin.

Um letzteres Amin in das Azoderivat überzuführen, wurde das Verfahren von Zinke und Lawson[1]) eingeschlagen.

20,0 Anilin wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt, dieses mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und langsam unter öfterem starken Umschütteln einer noch warmen Lösung von 47,0 Phenyl-β-naphtylamin in 900—1000 ccm Alkohol zugegeben. Die Azoverbindung schied sich bald in roten Nädelchen aus, die nach öfterem Auswaschen und Auskochen mit Alkohol genügend rein waren zur Weiterverarbeitung auf das Diamin



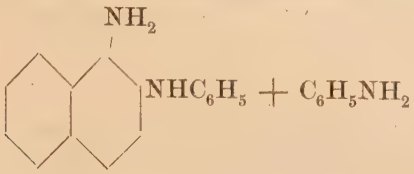
= Benzolazo-β-phenyl-naphtylamin

Durch Reduktion dieses Farbstoffes mit Zinnchlorür in Eisessig, dem etwa ein Drittel absoluter Alkohol zugesetzt war, wurde das Diamin nach folgender Methode gewonnen. 20,0 Farbstoff erforderten circa 80,0 Zinnchlorür. Letzteres wurde in kleinen Mengen der noch warmen Lösung zugesetzt. Die rote Flüssigkeit nahm

1) Ber. XX. 1170.

allmählich eine braune Färbung an und schied nach Zusatz von Wasser und Salzsäure schon in der Wärme das salzsaure Salz des Diamins krystallinisch ab. Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Salz in schönen langen, weissen Nadeln erhalten, die an der Luft leicht eine rötliche Farbe annahmen.

Durch die Reduktion wurde der Farbstoff in Anilin und Phenyl-β-naphtylendiamin gespalten

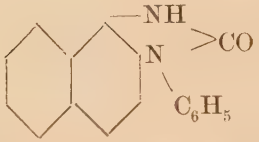


Die freie Base wurde aus dem salzsauren Salze mit Natronlauge abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Die Base bildete schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Durch den Einfluss des Lichtes färben sich die Krystalle leicht violett.

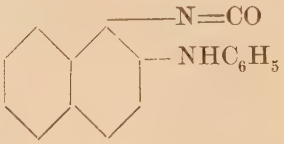
β-Phenylnaphtylenharnstoff.

Die Base wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phosgen versetzt. Sofort schieden sich reichliche Mengen eines feinen Krystallbreies aus, der sich zum grossen Teil als salzsaures Salz der Ausgangsbase und zum geringen Teil als der gesuchte Harnstoff erwies. Letzterer wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit viel Äther vom salzsauren Salze getrennt. Derselbe war löslich in Alkohol, Benzol mit blauer Fluorescenz und schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert bildete der Körper lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 238°. Beständig war derselbe gegen Natronlauge, ebenfalls gegen Säuren.

Der Analyse nach kommt ihm folgende Konstitution zu



Denkbar wäre auch diese Struktur

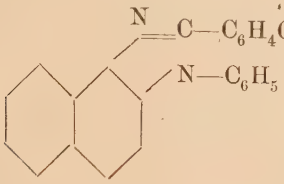


Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O$	Gefunden
C = 78,46	78,07
H = 4,61	4,67
N = 10,76	10,79.

N-Phenylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.

Die Base wurde mit einem Überschuss von Phtalsäureanhydrid gut gemischt und in einem Kolben circa eine halbe Stunde im Ölbade auf 150° erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde zerkleinert und zur Entfernung des überschüssigen Phtalsäureanhydrids längere Zeit mit Wasser gekocht. Der gut ausgewaschene Rückstand bildete einen schwach rot gefärbten Krystallbrei, der aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert lange, farblose Prismen darstellte. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol nimmt davon nur wenig auf, ganz unlöslich ist er in Ligroin, Äther und Chloroform. In verdünnter Natronlauge und in Ammoniak ist er leicht löslich, verdünnte Mineralsäuren scheiden ihn wieder aus. Es muss mithin dieser Körper zugleich als Säure und Base betrachtet werden, was auch die später dargestellten Salze bestätigen. Die Ausbeute ist gut. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°.

Der Körper besitzt folgende Konstitution



Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C = 79,12 %	78,81 %
H = 4,39 „	4,76 „
N = 7,69 „	7,75 „

Hydrochlorat von N-Phenylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.

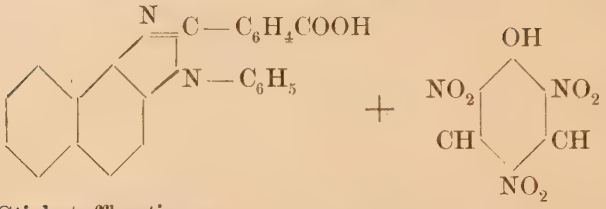
Die Base wurde in absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt, hierauf mit soviel absolutem Äther versetzt bis Trübung entstand. Nach einiger Zeit schied sich das salzsaure Salz in Form glänzender Nadeln ab. Dasselbe war löslich in Alkohol.

Berechet für $C_{24}H_{16}N_2O_2HCl$	Gefunden
Cl = 8,86 %	8,59 %.

Pikrat von N-Phenylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.

Die alkoholische heisse Lösung der Base wurde mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich kurze, hellgelbe Prismen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Pikrat verpuffte bei einer Temperatur von 260° im Schmelzröhrchen. In Wasser ist das Salz unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol.

Das Pikrat besitzt die Konstitution



Stickstoffbestimmung:

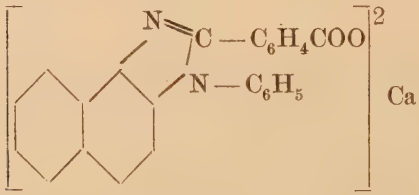
Berechnet:	Gefunden:
N = 11,80 %	11,95 %.

Calciumsalz von N-Phenylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.

Die Säure wurde in wenig Ammoniak gelöst und hierauf bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Ammoniaks gekocht, alsdann mit einer wässerigen Lösung von Calciumchlorid versetzt. Sofort fiel das Salz als amorphes Pulver aus. In Wasser war dasselbe unlöslich, schwer löslich in verdünntem Alkohol, woraus es in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisierte.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet:
Ca = 4,82 %	5,17 %.



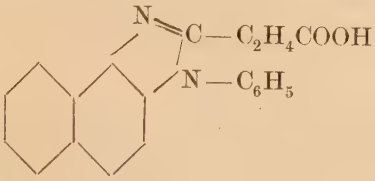
N-Äthylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.

Drei Gramm der Ausgangsbase wurden mit vier Gramm Bernsteinsäureanhydrid eine halbe Stunde im Ölbade auf 140° erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde mit Wasser

zur Entfernung des überschüssigen Bernsteinsäureanhydrids ausgekocht und darauf in Alkohol gelöst. Das Reaktionsprodukt, welches von dunkelroter Farbe war, wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Die sich beim Erkalten im Filtrat ausgeschiedene Krystallmasse wurde mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierte schliesslich der Körper in tafelförmigen, schwach rot gefärbten Krystallen, welche in Wasser unlöslich waren, leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Chloroform, schwer löslich in Äther. In Benzol gelöst teilte er demselben prachtvoll blaue Fluorescenz mit. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°—181°.

Wässrige Salzsäure löst ihn beim Erwärmen leicht auf, beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in langen Nadeln aus, gleichfalls löst er sich in verdünnter Natronlauge, was auf sowohl basischen als sauren Charakter schliessen lässt.

Der Körper besitzt folgende Konstitution:



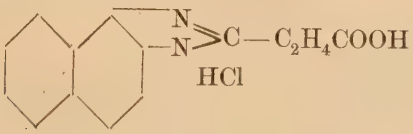
Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:

C = 75,94 %
H = 5,06 „
N = 8,86 „

Gefunden:

75,60 %
5,28 „
8,88 „

Hydrochlorat von N-Äthylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.



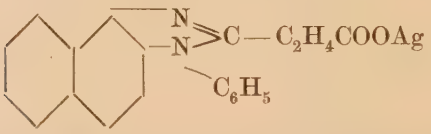
Schon beim Lösen der Base in heisser wässriger Salzsäure fiel beim Erkalten das salzsaure Salz in Form langer Prismen aus. Zur bequemeren Darstellung wurde die Base in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure versetzt und absoluter Äther zugefügt. Das zum Teil als dickes Öl sich abgeschiedene salzsaure Salz erstarrte nach längerem Stehen zu kleinen weissen Nadeln, die in Alkohol löslich waren. Mit Wasser behandelt dissozierte das Salz sehr leicht.

Chlorbestimmung:

Gefunden:	Berechnet:
9,60 %	10,02 %.

Das pikrinsaure Salz krystallisierte in langen gelben Nadeln; es wurde durch Zusatz einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base erhalten.

Silbersalz von N-Äthylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure.



Die in Ammoniak gelöste Säure wurde bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Ammoniaks gekocht und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Sofort fiel das Silbersalz als weisses, am Licht beständiges Pulver aus. Dasselbe war unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkohol. Alle Versuche, das Salz krystallinisch zu erhalten, misslangen.

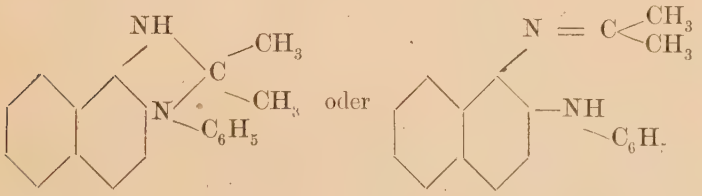
Silberbestimmung:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 25,50 %	25,34 %.

Kondensation mit Aceton.

Molekulare Mengen der Phenylbase und Aceton wurden im Einschlussrohre zwei Stunden auf 150° erhitzt. Das Resultat ergab unveränderte Base. Selbst beim Steigern der Temperatur bis auf 180—190° zeigte sich keine Einwirkung.

Stieg die Temperatur über 200°, so resultierte eine schmierige, dunkel gefärbte Masse, aus der nach längerem Stehen mit Alkohol sich rotschillernde Krystalle abschieden, die trotz wiederholten Kochens mit Tierkohle nicht weiss zu erhalten waren. Es lag also aller Wahrscheinlichkeit nach ein Zersetzungsprodukt vor. Der Theorie nach hätte sich ein Körper von folgender Konstitution erwarten lassen:



Äthylphenylnaphtylendiamin.

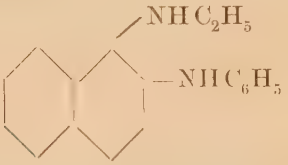
40,0 Phenylnaphtylendiamin wurden mit 20,0 Bromäthyl der molekularen Menge, und 120,0 absolutem Alkohol unter Druck acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon in der Wärme schied sich das bromwasserstoffsaure Salz des Äthylphenylnaphtylendiamins als ein krystallinischer Kuchen am Boden des Kolbens ab.

Die Flüssigkeit, welche eine intensiv dunkelrote Farbe angenommen hatte, wurde abgegossen und nach abermaligem Zusatz von Bromäthyl nochmals unter Druck mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Schon in der Wärme schieden sich Krystalle ab, und es konnte

durch dieses erneute Einwirken von Bromäthyl eine Ausbeute von 35,0 bromwasserstoffsaures Salz erzielt werden. Die dunkel gefärbten Krystalle wurden durch Waschen mit Äther von dem anhaftenden Farbstoff befreit, durch Natronlauge zerlegt, und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelbraune zähe Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Im Filtrat schied sich das Kondensationsprodukt in wenig gefärbten Tafeln ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzend weiss waren.

Der Schmelzpunkt liegt bei 71°.

Die Konstitution ist



Wie bereits oben erwähnt, bildete sich beim Kochen von Phenyl-β-naphtylendiamin mit Bromäthyl ein Nebenprodukt, welches der Flüssigkeit eine intensiv rote Färbung erteilte. Schon E. Kübel, der mit diesem Material arbeitete, erwähnte die Bildung dieses Farbstoffes, doch scheint derselbe keine nähere Bearbeitung gefunden zu haben. Es gelang indessen, dieses Nebenprodukt nach längerem Kochen in prächtigen, broncefarbig schillernden Blättchen zu isolieren. Doch trotz mehrfach angestellter Versuche war es nicht möglich näheren Aufschluss über die Konstitution dieses Farbstoffes zu erhalten, obwohl festgestellt werden konnte, dass durch Einwirkung von Brom, Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd eine gleiche Bildung hervorgerufen wurde. Der Körper löste sich schwer in Alkohol, vollkommen unlöslich war er in Benzol, Ligroin und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löste ihn mit

schöner blauer Farbe, auf Zusatz von Wasser schlug dieselbe in rot um.

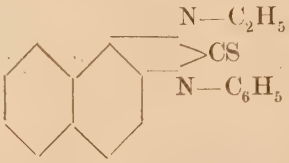
Da anzunehmen war, dass das Produkt als bromwasserstoffsaures Salz vorlag, wurde letzteres in Benzol suspendiert, zur Flüssigkeit alkoholisches Ätzkali hinzugefügt; sofort ging die Base in Lösung, doch gelang es nur eine geringe Ausbeute krystallinisch zu erhalten. Die Base war von mehr dunklerer Farbe als das Salz. Bei Feststellung des Schmelzpunktes trat beim Erhitzen über 200° Verkohlung ein.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

Äthylphenylnaphtylendiamin wurde mit Schwefelkohlenstoff im Überschuss am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa zweistündigem Kochen schieden sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff schon während des Siedens weisse Krystallnadeln ab. Die Ausbeute war wenig gut, obwohl die Einwirkung bis über sechs Stunden fortgesetzt wurde. Das Produkt, welches ohne umzukrystallisieren, direkt rein erhalten wurde, bildete kurze Prismen. Dieselben waren unlöslich in Benzol, Ligroin, Cloroform und Äther, äusserst schwer löslich in heissem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löste den Körper mit gelber Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wurde die Base wieder ausgefällt. In kalter verdünnter Natronlauge war er nicht löslich, beim Erhitzen bildeten sich Öltropfen, welche beim Erwärmen und stärkeren Verdünnen in Lösung gingen. Nach dem Erkalten krystallisierte das Natronsalz in weissen Blättchen aus. Letzteres Salz, war äusserst leicht löslich in Wasser, Säure regenerierte die Base wieder.

Der Schmelzpunkt des Thioproduktes lag über 300°.

Der Analyse nach und durch sein Verhalten gegen Natronlauge kommt ihm die Konstitution zu



Der Körper muss als α-Äthyl-β-phenylnaphtylenthioharnstoff betrachtet werden.

Die Analyse ergab für $C_{19}H_{16}N_2S$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	74,70
H = 5,26 „	5,39
N = 9 23 „	9,58
S = 10,52 „	10,34

Kondensation mit Formaldehyd.

Eine methylalkoholische Lösung des Äthylphenylnaphtylendiamins wurde am Rückflusskühler mit einem Molekül Formaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an und bald darauf schied sich ein braun gefärbtes Öl ab. Dasselbe ging nach Zusatz von etwas Methylalkohol in Lösung, und nach kurzer Zeit krystallisierte ein Körper in gelben, langen Prismen aus. Nach öfterem Umkrystallisieren wurden dieselben vollkommen weiss erhalten.

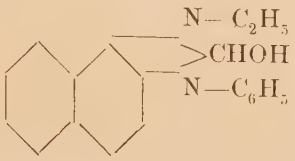
Das Produkt war löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Die Lösungen zeigten eine Fluorescenz, die an die des Petroleum erinnert. Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit geschüttelt, löste sich der Körper mit blauer Farbe auf, welche beim Erwärmen oder längerem Stehen wieder verschwand.

Der Schmelzpunkt lag bei 161°.

Die Salze des Körpers sind sehr unbeständig. Wird Letzterer in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure versetzt und absoluter Äther zugefügt, so entsteht sofort Trübung und bald krystallisiert das salzsaure Salz in langen Nadeln aus. Dieselben werden an der Luft blind und dissozieren mit Wasser.

Die Konstitution des Körpers wurde, nach Darstellung derselben Verbindung aus Chloral und Ameisensäure, als folgendermassen angenommen:



Die Analyse ergab für $C_{19}H_{18}N_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,62 %	78,37
H = 6,20 „	6,39
N = 9,56 „	9,84

Kondensation mit Chloral.

Das zur Arbeit benutzte Chloral wurde aus Chloralhydrat mittelst konzentrierter Schwefelsäure abgeschieden und über Ätzkalk destilliert.

Wirkte dieser Aldehyd in molekularer Gewichtsmenge auf das Äthylphenylnaphtylendiamin, so trat nach einiger Zeit beim Erwärmen Reaktion ein. Die Flüssigkeit trübte sich und gelbe Öltropfen schieden sich ab. In Alkohol gelöst, krystallisierten nach kurzer Zeit schwach gelb gefärbte Prismen aus, die durch Umkrystallisieren schliesslich ganz weiss erhalten wurden.

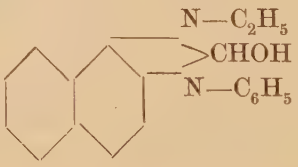
Dieser Körper zeigte sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Formaldehyd dargestellten. Obwohl anzunehmen war, dass dieses Produkt chlorhaltig sei, liess sich durch Glühen mit chlorfreiem Kalk nach bekannter Weise keine Spur von Chlor nachweisen.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,62 %	78,46
H = 6,20 „	6,18
N = 9,56 „	9,62

Kondensation mit Ameisensäure.

Die Base wurde mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure unter Zusatz von Chlorzink am Rückflusskühler etwa 4 Stunden gekocht. Die Flüssigkeit, die eine braune Farbe angenommen hatte, wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein öliges Produkt abschied, das nach kurzer Zeit fest wurde. Letzteres war in heissem Wasser löslich. Beim Erkalten krystallisierten weisse breite Nadeln aus, die sich als das Chlorzinkdoppelsalz der gesuchten Formylverbindung erwiesen. Wurde die wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt, so fiel die gesuchte Base als feiner Krystallbrei aus. Mit Alkohol umkrystallisiert wurden lange, weisse Nadeln in quantitativer Ausbeute erhalten. Wie schon oben erwähnt, stimmte dieser Körper mit denen aus Formaldehyd und Chloral in allen seinen Eigenschaften überein.



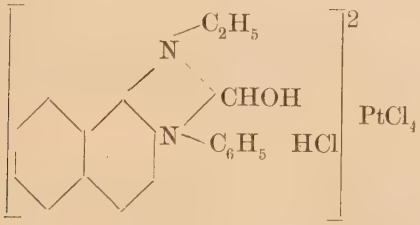
Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,62 %	78,37
H = 6,20 „	6,57
N = 9,56 „	9,68

Der Körper kann als ein Abkömmling des Naphtimidazols angesehen werden.

Platindoppelsalz der Formylverbindung.

Zu der mit Salzsäure erwärmten Base wurde Platinchlorid zugesetzt. Nach kurzer Zeit fiel das Platindoppelsalz in feinen, braungelben Nadeln aus, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich waren. Die Konstitution ist



Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,93 %	20,28

Kondensation mit Acetaldehyd.

Molekulare Gewichtsmengen der Äthylphenylbase und Acetaldehyd wurden einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit nahm bald eine dunkle Farbe an unter Bildung von schmierigen Produkten. Trotz mehrfach angestellter Versuche gelang es nicht, eine Ausbeute in der zur näheren Untersuchung erforderlichen Menge zu erhalten. Der Körper krystallisierte in weissen

schön ausgebildeten Rhomben vom Schmelzpunkt 195°. Derselbe war löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Versuche mit Glyoxal zu einem krystallisierbaren Körper zu gelangen scheiterten. Glyoxal rief nach kurzem Erwärmen eine starke Rotfärbung der Flüssigkeit hervor.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Äthylphenylnaphtylendiamin.

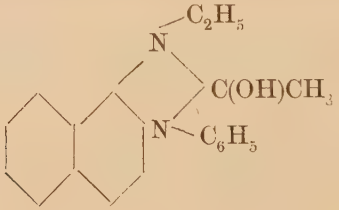
Schon E. Franck, der über diese Einwirkung von Essigsäureanhydrid gearbeitet hat[1]), erhielt einen Körper nach folgender Methode. Die Base wurde mit der sechsfachen Menge des Anhydrids eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit wenig Alkohol gewaschen und umkrystallisiert wurde. Er bildete kurze Prismen, die mit blauer Fluorescenz in Alkohol löslich waren.

Schmelzpunkt 197—198°.

In Äther, Benzol, absoluten Alkohol leicht löslich, mit Kalilauge nicht verseifbar.

Verdünnte Schwefelsäure wirkte, im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, nicht auf die Acetylverbindung ein.

Der Körper hatte folgende Konstitution:



1) Ber. XXVI. 187.

Nach meinen weiteren Versuchen waren die Salze dieser Verbindungen wie die der Formylprodukte wenig beständig.

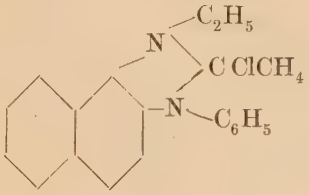
Das salzsaure Salz, in bekannter Weise mit absolutem Alkohol und alkoholischer Salzsäure dargestellt, krystallisierte in langen Nadeln, doch schon beim Auswaschen der überschüssigen Säure zerfielen dieselben vollständig.

Das Platindoppelsalz des Hydrochlorats krystallisierte in schönen goldgelben Blättchen.

Weiter wurde versucht, in diese Verbindung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, Chlor einzuführen

Zu dem Zwecke wurde dieselbe gut mit PCl_5 gemischt und im Ölbade erwärmt. Bei einer Temperatur von 115° trat unter Schmelzen Reaktion ein. Das Produkt war löslich in Wasser. Mit verdünnter Natronlauge wurde die Base als weisser Krystallbrei ausgefällt und mit Alkohol umkrystallisirt. Es wurden weisse breite Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 175–180° schwankte.

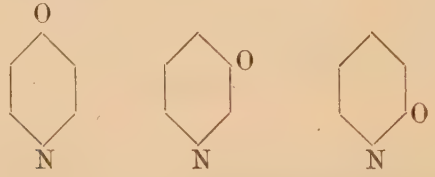
Verschiedene Chlorbestimmungen ergaben stets zu wenig Chlor für den Körper.



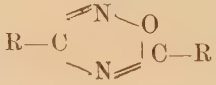
Einige Versuche zur Darstellung von Phenoxazinen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. O. Fischer versuchte ich zu einer neuen Darstellung von Phenoxazinen zu gelangen.

Widmann, der über die Nomenklatur dieser Körperklasse schreibt, bezeichnet diese Verbindungen mit dem Namen der „Azoxine". Es sind sechsgliedrige, aus einem Stickstoff, einem Sauerstoff und vier Kohlenstoffen bestehende, von 8 Bindungen zusammengehaltene Kerne. Er unterscheidet drei Klassen von Azoxinen, welche sich von den drei Kernen



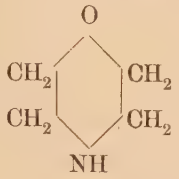
ableiten lassen und bezeichnet diese Klassen als Pazoxine [Paraazoxine], Mazoxine [Metaazoxine] und Oazoxine [Orthoazoxine]. Bald jedoch ist man von der Bezeichnung „Azoxine", wegen zu grosser Ähnlichkeit mit der von Tiemann für die Verbindung



eingeführten Nomenklatur „Azoxine" abgekommen und hat die ganze Klasse mit „Oxazine" bezeichnet. Die Derivate scheinen mehr und mehr an Interesse zu gewinnen, denn nach den Untersuchungen von Knorr[1]) ist

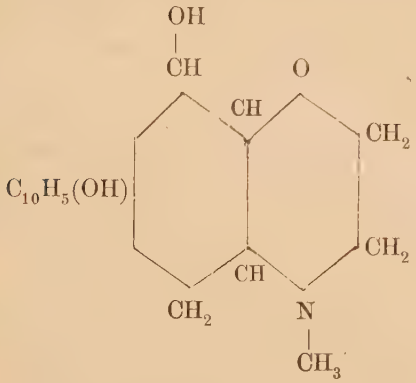
1) Ber. XXII. 2082.

es wahrscheinlich, dass diese wichtigen Basen in naher Verwandtschaft zu einigen Alkaloiden stehen. So ist das Morphin, nach den bis jetzt bekannten Thatsachen, als ein Abkömmling der hypothetischen Base

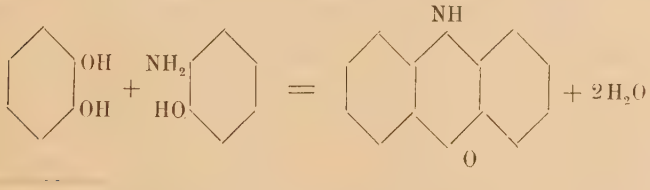


aufzufassen.

Man nimmt folgende Konstitutionsformel für das Morphin an



Der erste Vertreter der Phenoxazine wurde von Bernthsen[1]) durch Einwirkung von Brenzkatechin auf Amidophenol dargestellt. Die Reaktion ging bei einer Temperatur von 260—280° nach 40stündigem Erhitzen unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser vor sich.



1) Ber. XXII. 942.

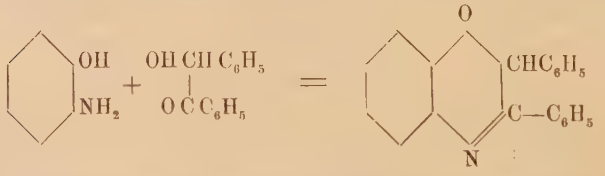
Der Körper krystallisirte in hellen, fast farblosen Blättchen.

Es lag nun nahe anzunehmen, dass eine gleiche Reaktion bei Einwirkung von Benzoïn auf Amidophenol eintreten würde.

Das dazu verwandte Amidophenol wurde aus Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Abscheiden der Base mit kohlensaurem Natron, dargestellt. In besonders schönen Krystallen wurde es durch Umkrystallisieren aus Ligroin, dem etwas Alkohol zugesetzt war, erhalten, während durch Umkrystallisieren mit Wasser gelbe Krystalle erhalten wurden.

Molekulare Mengen von Benzoin und Amidophenol wurden im Einschlussrohre 4 bis 6 Stunden auf 200° erhitzt. Die entstandene Schmelze war von gelber Farbe, ferner waren verhältnismässig grosse Mengen von Wasser im Rohr zu beobachten, so dass mit ziemlicher Sicherheit auf eine Reaktion in oben genanntem Sinne geschlossen werden konnte. Die Lösung der Schmelze in Alkohol zeigte starke braune Fluorescenz. Doch alle Versuche, das Produkt zu fassen, scheiterten. Selbst Herabsetzen der Temperatur mit fester Kohlensäure führten zu keinem Ergebnis.

Der zu erhaltende Körper hätte nach folgender Reaktion sich bilden müssen:



Ein weiterer Versuch wurde mit Benzoylcarbinol angestellt.

Letzteres wurde aus Monobromacetophenon nach dem

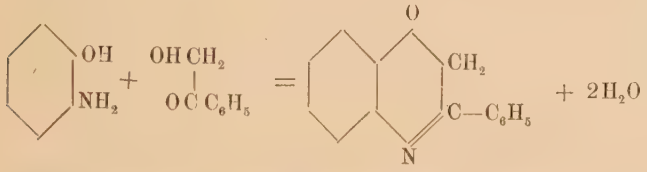
Verfahren von Hunäus[1]) gewonnen, indem Bromacetophenon mit Kaliumacetat in die Acetyverbindung übergeführt und letztere verseift wurde.

Hunäus verseifte den Äther mit Sodalösung. Es ist jedoch weit zweckmässiger, kohlensaures Baryt anzuwenden[2]).

Der Acetyläther wurde in der 50fachen Gewichtsmenge Wasser suspendiert und $1^1/_2$ bis 2 Stunden mit etwas überschüssigem Baryumcarbonat am Rückflusskühler gekocht. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit wurde durch Kühlen mit Eiswasser das Carbinol in guter Ausbeute und chemisch rein in weissen Blättern erhalten.

Molekulare Mengen von Amidophenol und dem Carbinol wurden, wie oben mit Benzoïn, im Einschlussrohr erhitzt. Es resultierte eine dunkel gefärbte Schmelze mit ebenfalls deutlicher Wasserbildung. Doch gelang es nicht ein krystallisierbares Produkt zu isolieren.

Der Theorie nach war für die Bildungsweise folgender Fall möglich:



Ein weiterer Versuch wurde mit Formaldehyd angestellt.

Zwei Moleküle des Aldehyds wurden mit einem Molekül Amidophenol in alkoholischer Lösung erwärmt. Nach kurzer Zeit trat Trübung ein und eine schmierige, zähe Harzmasse schied sich ab. Dieselbe war vollständig unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

---

1) Ber. X. 2010.

2) M. Busch, Ber. XXIV. 2680.

Zum Schluss meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das lebhafte Interesse und die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Geboren zu Plömnitz im Herzogtum Anhalt besuchte ich das Gymnasium zu Cöthen und das Realgymnasium zu Bernburg bis zur erforderlichen Befähigung zum Eintritt in die Pharmazie. Nach bestandenem Gehilfenexamen vor der Prüfungskommission zu Merseburg, genügte ich der dreijährigen Konditionszeit und bezog im Sommer 1891 die Universität München. Im Wintersemester 1891—92 setzte ich meine Studien in Würzburg fort und bestand ebendaselbst die pharmazeutische Approbationsprüfung im Herbst 1892. Zum weiteren Studium der Naturwissenschaften bezog ich hierauf die Universität Erlangen und promovierte dort zum Doktor der Philosophie im Frühjahre 1894.